

10/509623
PCT/JP03/04460
SEP 2003
12.05.03

10-Rec'd PCT/PTO

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 4月 8日

REC'D 27 JUN 2003

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-105242

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-105242]

出 願 人
Applicant(s):

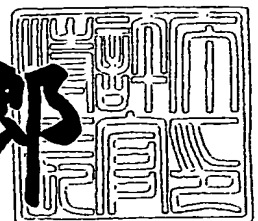
鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045681

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKS-4781

【提出日】 平成14年 4月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 8/08
C08F 10/10

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県明石市西明石北町 3-3-26-103

 【氏名】 河野 良行

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町沖浜町 4-10-36

 【氏名】 尾高 英年

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県明石市茶園場町 3-2-718

 【氏名】 安藤 寛

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの可否】 要

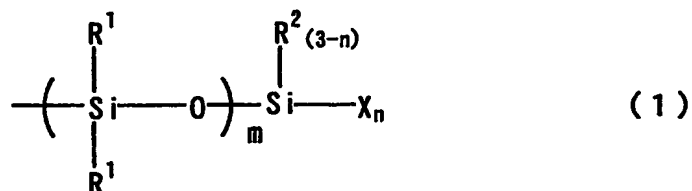
【書類名】 明細書

【発明の名称】 末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 末端が一般式 (1) で表される構造を有する有機重合体。

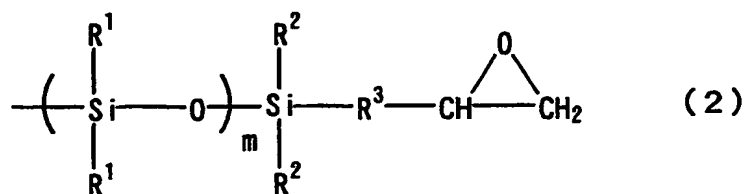
【化 1】



(式中、 R^1 および R^2 は、同一または異なった炭素数 1 から 20 のアルキル基、炭素数 6 から 20 のアリール基、炭素数 7 から 20 のアラルキル基若しくは (R')₃SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数 1 から 20 の 1 価の炭化水素基であり 3 個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。X はエポキシ基を含有する 1 価の有機基、m は 0 以上 20 以下の整数、n は 1、2 または 3 の整数を示す。)

【請求項 2】 末端が一般式 (2) で表される構造を有する有機重合体。

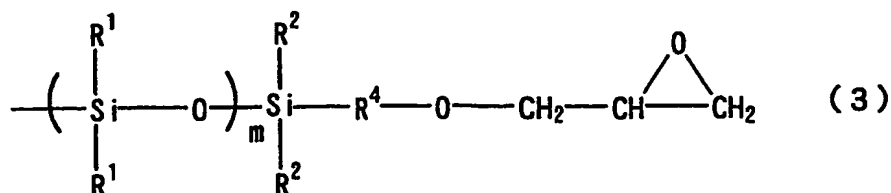
【化 2】



(式中、 R^1 、 R^2 およびmは前記と同じ。 R^3 は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 価の有機基を示す。)

【請求項 3】 末端が一般式 (3) で表される構造を有する有機重合体。

【化 3】



(式中、 R^1 、 R^2 および m は前記と同じ。 R^4 は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示す。)

【請求項4】前記有機重合体の主鎖骨格が、ポリイソブチレン、水素添加ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群から選ばれる飽和炭化水素系重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機重合体。

【請求項5】前記有機重合体の主鎖骨格が、オキシアルキレン系重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機重合体。

【請求項6】末端に不飽和基を有する有機重合体とエポキシ基を有するヒドロシラン化合物の付加反応により製造することを特徴とする末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する請求項1～5のいずれかに記載の有機重合体。

【請求項7】末端に不飽和基を有する有機重合体とエポキシ基を有するヒドロシラン化合物の付加反応により製造することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な構造のエポキシ基含有ケイ素基を末端に有する重合体およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来エポキシ基の良好な反応性から、エポキシ基を様々な重合体に導入したエポキシ基含有重合体が開発されている。しかし、エポキシ基を導入する際にオレ

フィンを過氧化物等によりエポキシ化する方法では、酸化等による重合体の劣化を伴ったり、重合体末端への選択的なエポキシ基の導入や多官能化が困難であるという問題があった。また製造法によっては副生成物の除去が必要である場合がある。特に上記の方法として、特開平3-56505号に記載の方法、およびそれから得られるエポキシ基含有重合体の構造では、上記のような酸化劣化等の懸念や、得られる重合体のエポキシ基周辺の立体的障害による反応性への懸念があった。このため、従来法によるエポキシ基含有重合体では、種々の用途に対し必ずしも十分に満足できる物性を示すに至っていなかった。

【0003】

一方、各種の有機重合体は、それぞれに独特の特徴を有することが広く知られており、特に主鎖骨格がポリイソブチレン、水素添加ポリイソプレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群から選ばれる飽和炭化水素系重合体は、高耐候性、高耐熱性、低気体透過性、優れた可とう性等の特徴を有している。一方、オキシアルキレン系重合体は、他の重合体との優れた相溶性、可とう性、更には優れた低温特性を有している。

【0004】

また前記の飽和炭化水素系重合体やオキシアルキレン系重合体等の末端に加水分解性基、不飽和基、ヒドロシル基等を導入した重合体は種々開発されているが、それらの硬化においては水分や加熱が必要であり、また貯蔵安定性の点でも問題を有している。

【0005】

以上のことから、各種の有機重合体の末端に選択的にエポキシ基が導入された重合体への要求は高く、また、エポキシ基の導入に伴う重合体の劣化、あるいは副生成物の発生に基づく精製等の手間を必要としない容易な製造方法が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、各種の有機重合体の末端に選択的にエポキシ基含有ケイ素基が導入された新規な末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体およびその製造

方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

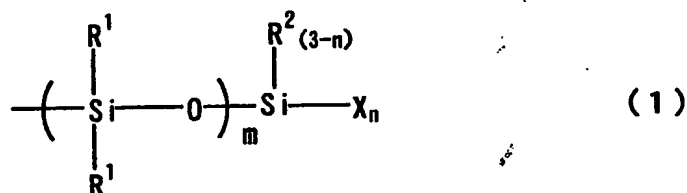
本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定のエポキシ基含有ケイ素基を有する重合体が優れた物性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち本発明の第1は、末端が一般式(1)で表される構造を有する有機重合体に関する。

【0009】

【化4】



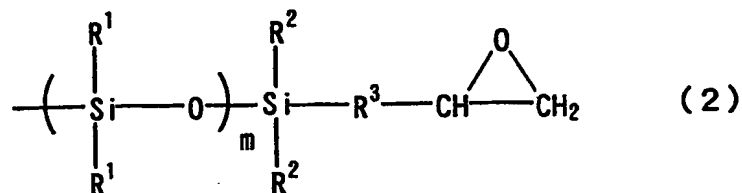
(式中、 R^1 および R^2 は、同一または異なった炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基若しくは $(\text{R}')_3\text{SiO-}$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数1から20の1価の炭化水素基であり3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。 X はエポキシ基を含有する1価の有機基、 m は0以上20以下の整数、 n は1、2または3の整数を示す。)

【0010】

本発明の第2は、末端が一般式(2)で表される構造を有する有機重合体に関する。

【0011】

【化5】



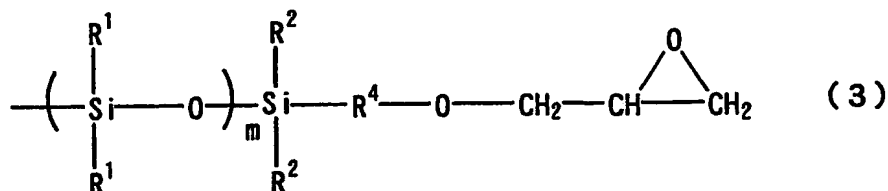
(式中、 R^1 、 R^2 および m は前記と同じ。 R^3 は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示す。)

【0012】

本発明の第3は、末端が一般式(3)で表される構造を有する有機重合体に関する。

【0013】

【化6】



(式中、 R^1 、 R^2 および m は前記と同じ。 R^4 は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示す。)

【0014】 好ましい実施態様としては、有機重合体の主鎖骨格がポリイソブチレン、水素添加ポリイソプレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群から選ばれる飽和炭化水素系重合体であることを特徴とする、前記いずれかに記載の有機重合体に関する。

【0015】

好ましい実施態様としては、有機重合体の主鎖骨格がオキシアルキレン系重合体であることを特徴とする、前記いずれかに記載の有機重合体に関する。

【0016】

更に好ましい実施態様としては、末端に不飽和基を有する有機重合体とエポキシ基を有するヒドロシラン化合物の付加反応により製造することを特徴とする末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する前記いずれかに記載の有機重合体に関する。

【0017】

本発明の第4は、末端に不飽和基を有する有機重合体とエポキシ基を有するヒドロシラン化合物の付加反応により製造することを特徴とする、前記いずれかに記載の末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体の製造方法に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】

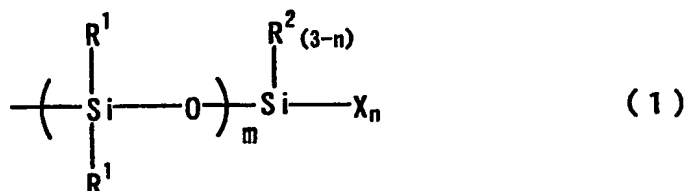
本発明の末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体は、分子鎖末端にエポキシ基含有ケイ素基を有することにより優れた硬化性を発現するとともに、その骨格となる有機重合体主鎖の種類によって、その重合体独特の特性を発現することができる。上記有機重合体の主鎖骨格には特に限定はなく、例えば、一般的に知られているアクリル系重合体、ポリエステル系重合体、飽和炭化水素系重合体、オキシアルキレン系重合体等の有機重合体を使用することができる。

【0019】

本発明における有機重合体の末端部分の構造は、以下の一般式(1)で示される。

【0020】

【化7】



ここでXは、エポキシ基を含有する1価の有機基であり、エポキシ基を分子内に有する1価の有機基であればよい。式中、R¹およびR²は同一または異なった炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から

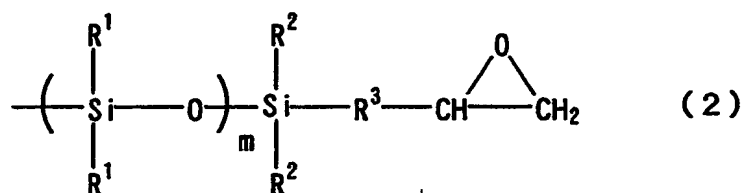
20のアラルキル基若しくは $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示すが、反応性および入手の点から、炭素数1~20のアラルキル基またはフェニル基であることが好ましく、更には炭素数1~6のアラルキル基またはフェニル基であることがより好ましい。mは0以上20以下の整数、nは1、2または3の整数を示す。また、エポキシ基は、通常のエポキシ基、環式のエポキシ基等いずれもでもよい。

【0021】

前記有機重合体の末端部分の構造は、エポキシ基の反応性の点から、一般式(2)で表される構造であることが好ましく、更には、一般式(3)で表される構造であることが、製造の容易さ、原料の入手の点から、より好ましい。

【0022】

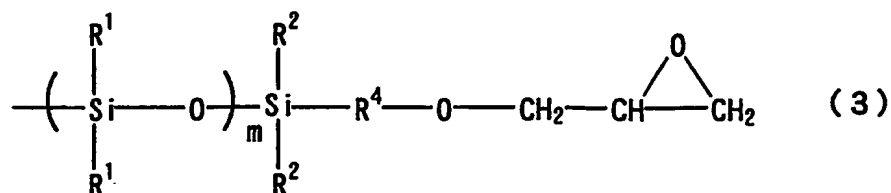
【化8】



ここで式中の R^1 、 R^2 およびmは前記と同じであり、 R^3 は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示す。

【0023】

【化9】



ここで式中の R^1 、 R^2 およびmは前記と同じであり、 R^4 は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示す。

【0024】

本発明における有機重合体の主鎖骨格は、前記のごとく限定されるものではないが、主鎖骨格がポリイソブチレン、水素添加ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群から選ばれる飽和炭化水素系重合体あるいはオキシアルキレン系重合体である場合、それから得られる硬化物がゴム状の弾性を示す特徴を有する。これらをビスフェノールAタイプなどのエポキシ樹脂と併用すると、耐候性、可とう性が付与され、特に飽和炭化水素系重合体の場合は低気体透過性等の効果も付与される。

【0025】

前記飽和炭化水素系重合体は、芳香族環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソブレンなどがあげられる。

【0026】

本発明に用いる飽和炭化水素系重合体の主鎖骨格をなす重合体は、(1) エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主成分として単独重合もしくは共重合させるか、(2) ブタジエン、イソブレンなどのようなジエン系化合物を単独重合もしくは共重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加するなどの方法により得ることができる。中でも、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましい。さらに、イソブチレン系重合体は液状または流動性を有するので取り扱いやすく、主鎖に芳香族環以外の炭素-炭素不飽和結合を全く含まないため水添の必要が無く、耐候性に極めて優れているので特に好ましい。

【0027】

イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、イソブチレンと共重合可能な単量体単位をイソブチレン系重合体中に、好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下、とく

に好ましくは10重量%以下の範囲で含有してもよい。

【0028】

このような単量体成分としては、たとえば、炭素数4～12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。このような共重合体成分としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0029】

水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に他の単量体単位を含有させてもよい。

【0030】

飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体または水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は500～50,000程度であるのが好ましく、とくに1,000～20,000程度の液状ないし流動性を有するものが取扱いやすいなどの点から、好ましい。

【0031】

前記オキシアルキレン系重合体の主鎖構造としては、 $-R^5-O-$ で示される構造を繰り返し単位とする重合体であればよく、このとき、 R^5 は炭素数1から20の2価の有機基であればよい。また、繰り返し単位の全てが同一である単体重合体であっても良く、2つ以上の種類の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。さらに、主鎖中に分岐構造を有していても良い。

【0032】

R^5 の具体例としては、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(C_2H_5)CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等が挙げられる。 R^5 としては特に $-CH(CH_3)CH_2-$ が好ましい。

【0033】

オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、例えば開始剤と触媒の存在下、モノエポキシドを開環重合することによって得られる。

【0034】

開始剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアルコール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレンテトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の2価アルコールや多価アルコール、水酸基を有する各種のオリゴマー等が挙げられる。

【0035】

モノエポキシドの具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 α -ブチレンオキサイド、 β -ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、 α -メチルスチレンオキサイド等のアルキレンオキサイド類や、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、アリルグリシジルエーテル類、アリアルグリシジルエーテル類等が挙げられる。

【0036】

ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、たとえばKOHのようなアルカリ触媒による重合法、たとえば特開昭61-215623号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、たとえば特公昭46-27250号および特公昭59-15336号などに示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、セシウム触媒による重合法、ホスファゼン触媒による重合法等があげられるが、特に限定されるものではない。中でも、高分子量でかつ着色の少ない重合体が容易に得られる点からは、複合金属シアン化物錯体触媒による重合法が好ましい。

【0037】

この他、オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、水酸基末端オキシアルキレン重合体を塩基性化合物、例えばKOH、NaOH、 KOCH_3 、 NaOCH_3 等の存在下、2官能以上のハロゲン化アルキル、例えば CH_2Cl_2 、 CH_2Br_2 等による鎖延長等によっても得ることができる。

【0038】

さらに、上記オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格中にはオキシアルキレン系重合体の特性を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。

【0039】

本発明における有機重合体の末端へ一般式(1)～(3)の構造を有するエポキシ基含有ケイ素基を導入する方法には特に限定はないが、導入時の酸化等による劣化や導入後の脱酸等の精製の必要性のないことから、エポキシ基を有するヒドロシラン化合物の不飽和基への付加反応による導入が好ましい。

【0040】

前記ヒドロシラン化合物の付加反応による導入は、末端に不飽和基を有する有機重合体を合成し、その後エポキシ基を有するモノヒドロシラン化合物を付加反応させる方法、あるいはヒドロシリル基を分子内に2個以上有するヒドロシラン化合物の有機重合体末端への付加反応後、アリル基等の不飽和基を有するエポキ

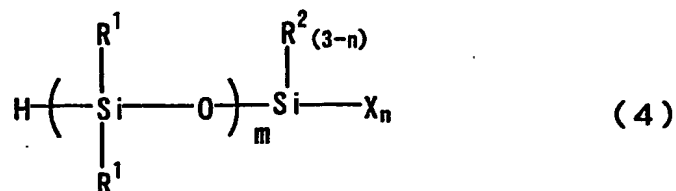
シ化合物による未反応ヒドロシル基への付加反応による方法のいずれでも可能であるが、製造の容易さ、反応時の選択性、エポキシ基導入量の制御の容易さの点から、前者の方法がより好ましい。

【0041】

本発明において、特定の末端構造を有する重合体を得るためには、以下の一般式(4)で表されるヒドロシラン化合物を使用することができる。

【0042】

【化10】



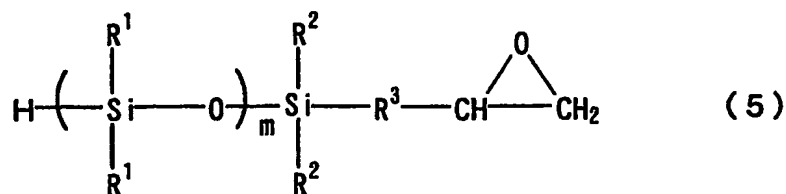
ここで式中の R^1 、 R^2 、 X 、 m および n は一般式(1)でのそれらと同様である。

【0043】

なかでも、末端のエポキシ基の反応性の高さから一般式(5)で表されるヒドロシラン化合物を使用することが好ましく、さらにはヒドロシラン化合物の製造の容易さ、入手の容易さの点で一般式(6)で表されるヒドロシラン化合物を用いるのがより好ましい。

【0044】

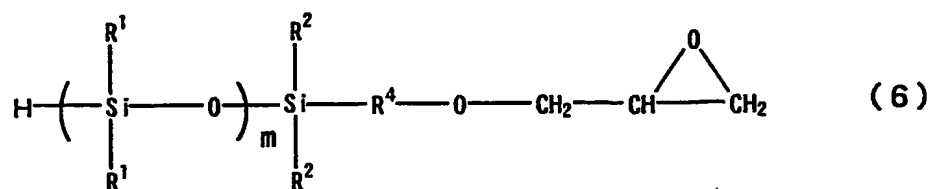
【化11】



ここで式中の R^1 、 R^2 、 R^3 および m は前記と同じ。

【0045】

【化 12】



ここで式中の R^1 、 R^2 、 R^4 および m は前記と同じ。

【0046】

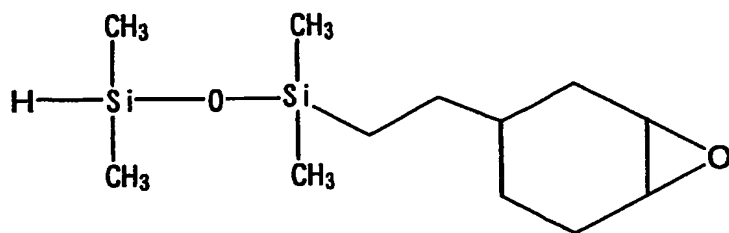
これらのヒドロシラン化合物は、公知の合成方法により合成することができる。例えば Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 31, 2563-2572 (1993) あるいは同 Vol. 31, 2729-2737 (1993) 等に記載の両末端ヒドロシル基であるポリシロキサン化合物と不飽和基を有するエポキシ化合物のヒドロシル化による付加反応により合成可能である。

【0047】

なかでも前記 R^1 がメチルである化合物が入手の点でより好ましく、具体的な化合物としては、それらの文献にも記載されているが、例えば、以下のような化合物が挙げられる。

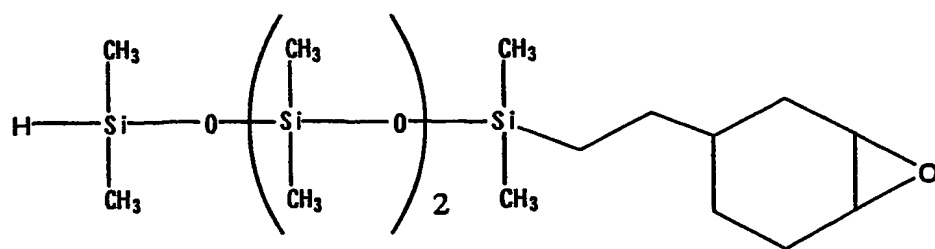
【0048】

【化 13】



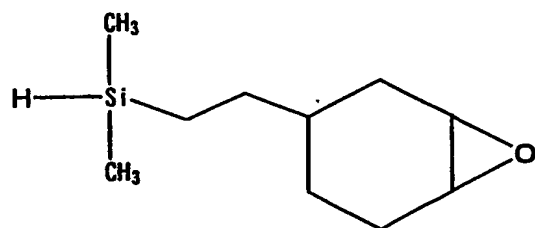
【0049】

【化 14】



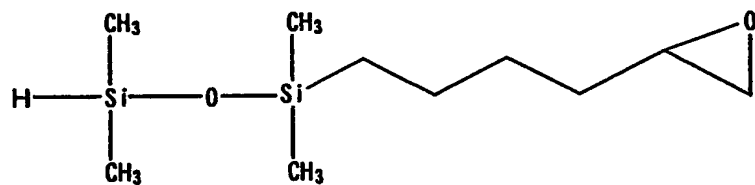
【0050】

【化 15】



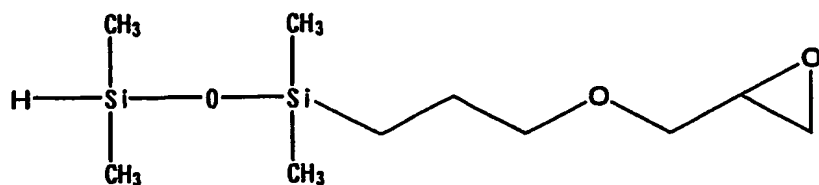
【0051】

【化 16】



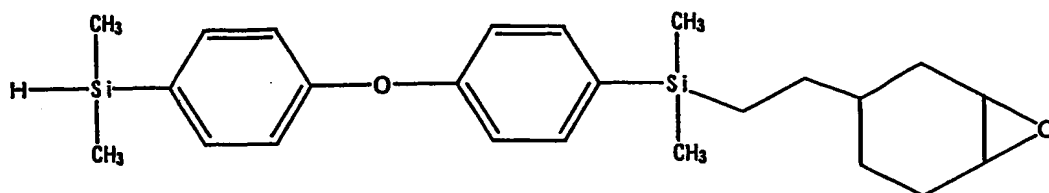
【0052】

【化 17】



【0053】

【化18】

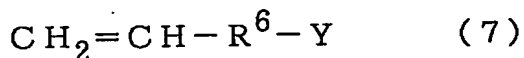


【0054】

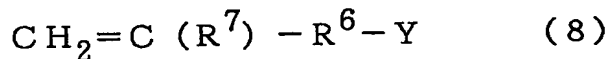
末端に不飽和基を有する有機重合体の合成方法としては、一般的に知られている方法で問題はなく、例えばリビングカチオン重合等により末端がハロゲン基であるようなものは、金属アルコキシドにより脱ハロゲン化水素する方法、あるいは四塩化チタン等の存在下、アリルトリメチルシラン等を反応させることにより不飽和基を導入することができる。また、水酸基末端に不飽和結合を有する化合物を反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより導入させる方法等が挙げられる。

【0055】

例えば、水酸基末端を有する重合体を不飽和基末端にする場合は、水酸基末端を $-\text{ONa}$ や $-\text{OK}$ などのオキシメタル基にした後、一般式(7)：



または一般式(8)：



(式中、 R^6 は炭素数1から20の2価の有機基、 R^7 は炭素数10以下の炭化水素基、 Y はハロゲン原子。)で示される不飽和基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。

【0056】

末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、 Na 、 K のごときアルカリ金属； NaH のごとき金属水素化物； NaOCH_3 のごとき金属アルコキシド； NaOH 、 KOH などのアルカリ水酸化物などと反応させる方法があげられる。

【0057】

一般式(7)または(8)で示される不飽和基含有化合物の具体例としては、

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、等が挙げられ、特に反応性の点から、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ が好ましい。

【0058】

不飽和基の導入方法としては、これ以外に $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基や $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 基等を有するイソシアネート化合物、カルボン酸、エポキシ化合物等を用いることもできる。

【0059】

上記ヒドロシリル化の反応は、末端に不飽和基を有する有機重合体とヒドロシラン化合物を、VIII族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法が好ましい。

【0060】

VIII族遷移金属触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウム及びニッケル等のVIII族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等が有効に使用される。例えば、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、Ptメタル、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 等のような化合物が使用できるが、ヒドロシリル化の反応性の点から、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが好ましい。特に白金-ビニルシロキサン錯体が反応誘導期が短い等の点で好ましい。

【0061】

ヒドロシリル化反応の触媒としては、これら以外にも AlCl_3 、 TiCl_4 等やベンゾイルパーオキサイドなどのラジカル開始剤等も使用することができる。

【0062】

ヒドロシリル化反応は、重合体が劣化等の好ましくない副反応が起こらない温

度であれば、反応速度等の点から好ましい温度を選択すればよいが、通常10～150℃、好ましくは20～120℃、さらに好ましくは40～100℃の範囲とするのが好適であり、反応温度の調節、反応系の粘度の調整など必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の溶剤を用いることができる。

【0063】

ヒドロシリル化反応の反応促進には、特開平8-283339号で開示される酸素の使用による触媒の再活性化や硫黄添加などの方法を用いることができる。

【0064】

さらにヒドロシリル化反応において有機重合体、反応溶媒、系中の可塑剤等が酸素により酸化されることを抑制するために、酸化防止剤の存在下でヒドロシリル化反応を行うことができる。

【0065】

エポキシ基含有ケイ素基の導入率を測定する方法としては種々の方法が考えられるが、現在のところNMRスペクトルにより、エポキシ基含有ケイ素基の導入された末端と導入されなかった末端の積分値を比較することで正確な値を得ることができる。

【0066】

次に、本発明における末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法について詳しく説明する。

【0067】

本発明の末端にエポキシ基を有するイソブチレン系重合体は、イニファー法と呼ばれる重合法（イニファーと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法）で得られた末端官能型、好ましくは、全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。例えば、この重合体の脱ハロゲン化水素反応や特開昭63-105005号公報に記載されているような重合体への不飽和基導入反応等により末端に不飽和基を有するポリイソブチレンを得た後、前記の一般式（4）、一般式（5）あるいは一般式（6）で示されるようなエポキシ基含有ヒドロシラン化合物を白金触媒を用いてヒドロシリル化

反応で付加反応をさせることによりエポキシ基含有ケイ素基を重合体に導入する方法があげられる。

【0068】

水添ポリブタジエン系重合体では、たとえば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基末端を -ONa や -OK などのオキシメタル基にした後、前記の一般式(7)または一般式(8)で表される不飽和基含有化合物を反応させる方法により、同様に末端に不飽和基を含有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることが可能である。

【0069】

前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とほぼ同じ分子量をもつ末端不飽和基含有水添ポリブタジエン系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式(7)あるいは一般式(8)の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどのごとき、1分子中にハロゲンを2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、その後一般式(7)あるいは一般式(8)で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることができる。

【0070】

前記末端不飽和基含有水添ポリブタジエン系重合体へのエポキシ基含有ケイ素基の導入は、前記イソブチレン系重合体の場合と同様にヒドロシラン化合物を白金系触媒を用いて付加反応をさせることにより製造される。

【0071】

前記のように飽和炭化水素系重合体が、芳香族環でない不飽和結合を分子中に実質的に含有しない場合には、不飽和結合を有する有機系重合体のような従来のゴム系重合体から形成される被膜と比べて耐候性がよい。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので低気体透過性や耐水性がよく、低気体透過性の高い被膜を形成する。

【0072】

本発明のエポキシ基含有ケイ素基を末端に有するオキシアルキレン系重合体の製造法としては、特に限定されず、例えば前記の末端に不飽和基を有するオキシアルキレン系重合体と前記の一般式（４）、一般式（５）あるいは一般式（６）で示されるエポキシ基含有モノヒドロシラン化合物によるヒドロシリル化反応により得ることができる。

【0073】

末端に不飽和基を有するオキシアルキレン系重合体の製造法としては、前記の方法を用いればよい。例えばエーテル結合により不飽和基を導入する場合は、オキシアルキレン系重合体の水酸基末端のメタルオキシ化により－OM（MはNaまたはK等）を生成した後、前記の一般式（７）または一般式（８）で表される不飽和基含有化合物を反応させる方法が同様に利用できる。

【0074】

本発明の末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体は、選択的に末端にエポキシ基含有ケイ素基を導入した新規な重合体であり、製造の際にも重合体主鎖の劣化等を回避し合成することが可能である。このようにして得られた重合体は、それ単独でエポキシ基の公知な反応を利用して硬化させることも可能であり、また従来使用されているエポキシ系硬化物への改質剂的な使用法によっても重合体主鎖由来の特徴を発現することが期待される。

【0075】

本発明の末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体は、必要に応じてその他の重合体や充填剤、補強剤、各種添加剤および触媒等を混合することにより、接着剤、塗料、シーリング剤組成物、防水剤、吹き付け剤、型取り用材料、注入型ゴム材料等として有用である。

【0076】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限を受けるものではない。

【0077】

（実施例１）

(アリル末端イソブチレン系重合体の合成)

2 Lの耐圧ガラス製容器に、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、注射器を用いて容器内に、エチルシクロヘキサン（モレキュラーシーブス3 Aとともに1 夜間以上放置することにより乾燥したもの）1 3 8 m lおよびトルエン（モレキュラーシーブス3 Aとともに1 夜間以上放置することにより乾燥したもの）1 0 1 2 m l、1, 4-ビス（ α -クロロイソプロピル）ベンゼン8. 1 4 g（3 5. 2 m m o l）を加えた。

【0078】

次にイソブチレンモノマー2 5 4 m l（2. 9 9 m o l）が入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化採取管を、三方コックに接続して、重合容器を-7 0℃のドライアイス／エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用いて容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コック内の一方から窒素を導入することにより容器内を常圧に戻した。次に、2-メチルピリジン0. 3 8 7 g（4. 1 5 m m o l）を加えた。次に、四塩化チタン4. 9 0 m l（4 4. 7 m m o l）を加えて重合を開始した。反応時間7 0分後に、アリルトリメチルシラン9. 6 5 g（1 3. 4 m m o l）を加えてポリマー末端にアリル基の導入反応を行った。反応時間1 2 0分後に、反応溶液を水2 0 0 m lで4 回洗浄した後、溶剤を留去することによりアリル末端イソブチレン系重合体を得た。

【0079】

こうして得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、 M_n 及び M_w/M_n をGPC法により、また末端構造を3 0 0 M H z 1H -NMR分析により各構造に帰属するプロトン（開始剤由来のプロトン：6. 5 ~ 7. 5 p p m、ポリマー末端由来のアリル基のピーク（4. 9 7 p p m： $=CH_2$ 、5. 7 9 p p m： $-CH=C$ ））の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。 1H -NMRは、Varian Gemini 3 0 0（3 0 0 M H z for 1H ）を用い、四塩化炭素／重アセトン中で測定した。

【0080】

なお、GPCは送液システムとしてWaters LC Module 1、カ

ラムはShodex K-804を用いて行った。分子量はポリスチレンスタンダードに対する相対分子量で与えられる。ポリマーの分析値は、 $M_n = 5800$ 、 $M_w/M_n = 1.35$ 、 $F_n(v) = 2.04$ (NMR分析において、開始剤残基となる芳香族環1分子当たりに対するアシル基の数)であった。

【0081】

(重合体末端へのエポキシ基含有ケイ素基の導入)

上記の末端にアシル基を含有するポリイソブチレン系重合体100gおよびトルエン2gを300mlの三口フラスコに計量し、真空シール付き攪拌機、三方コックおよび玉栓を取り付けた。これを180℃に昇温、攪拌し、真空ポンプにより2時間脱水および脱塩酸を行った。

【0082】

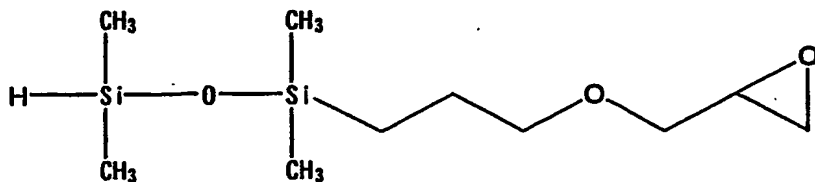
続いて100℃に冷却後、1,4,-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン0.05g、白金-1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体21.6 μ l (白金換算で3重量%のトルエン溶液)、硫黄の1%トルエン溶液を11.1 μ l滴下し、よく攪拌した。

【0083】

さらに、アシルグリシジルエーテルとテトラメチルジシロキサンを反応させて得られた下記の構造を有するエポキシ基含有モノヒドロシラン9.13gを滴下管によりゆっくりと滴下し、その後6%酸素含有空気中で2時間攪拌した。

【0084】

【化19】



反応の進行は、 $^1\text{H-NMR}$ により末端アシル基のピーク (4.97 ppm: $=\text{CH}_2$ 、5.79 ppm: $-\text{CH}=\text{C}$) の減少、消滅および滴下したエポキシ基含有モノヒドロシランのヒドロシリル基 ($\text{Si}-\text{H}$) のピーク (4.65 ppm)

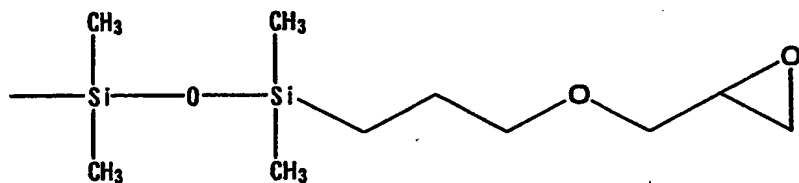
m) の減少により確認した。

【0085】

得られた反応物の¹H-NMRを測定したところ、初期末端アシル基含有重合体に対し、上記記載のアシル基を示すピークおよびヒドロシランを示すピークが完全に消滅していることが判明し、目的の末端に下記の構造のエポキシ基含有ケイ素基を含有するイソブチレン系重合体を得られた。

【0086】

【化20】



(実施例2)

(末端アシル基含有オキシプロピレン系重合体の合成)

数平均分子量が2000のポリプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキサイドの重合を行い、数平均分子量が10000のポリプロピレングリコールを得た。続いてこのポリプロピレングリコールの末端水酸基に対して1.2倍当量の CH_3ONa (メタノール溶液) を添加し、減圧下でメタノールを除去しながら、末端をメタルオキシ化した。ここに1.3倍当量の3-クロロ-1-プロパンを添加し、反応させた後、副生した塩を脱塩精製により除き、末端にアシル基を有するオキシプロピレン系重合体を得た。

【0087】

(重合体末端へのエポキシ基含有ケイ素基の導入)

上記の末端にアシル基を含有するオキシプロピレン系重合体100gおよびヘキサン2gを300mlの三ツ口フラスコに計量し、真空シール付き攪拌機、三方コックおよび玉栓を取り付けた。これを90℃に昇温、攪拌し、真空ポンプにより2時間共沸脱水を行った。

【0088】

続いて白金-1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体（白金換算で3重量%のトルエン溶液）4. 10 μ l 滴下し、よく攪拌した。さらに、実施例1と同一のエポキシ基含有モノヒドロシラン4. 52 gを窒素雰囲気下ゆっくりと滴下し、その後2時間攪拌した。

【0089】

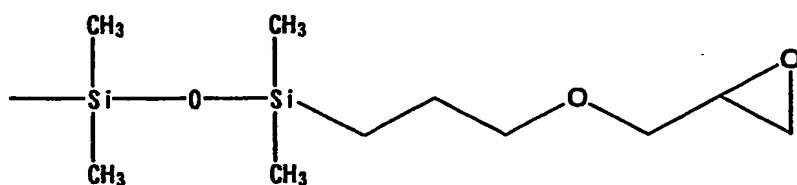
反応の進行は、 $^1\text{H-NMR}$ により末端アリル基のピーク（4. 97 ppm: $=\text{CH}_2$ 、5. 79 ppm: $-\text{CH}=\text{C}$ ）の減少、消滅および滴下したエポキシ基含有モノヒドロシランのヒドロシリル基（ Si-H ）のピーク（4. 65 ppm）の減少により確認した。

【0090】

得られた反応物の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、初期末端アリル基含有重合体に対し、上記記載のアリル基を示すピークおよびヒドロシランを示すピークが完全に消滅していることが判明し、末端に下記の構造のエポキシ基含有ケイ素基を含有するオキシアлкレン系重合体を得られた。

【0091】

【化21】



【0092】

【発明の効果】

本発明は、各種有機重合体の末端に選択的かつ定量的にエポキシ基含有ケイ素基が導入された重合体であり、エポキシ基の導入に伴う重合体の酸化等による劣化、あるいは副生成物の発生に基づく精製等の手間を必要とせず、該重合体を容易に製造できる方法である。

【0093】

本発明により得られたエポキシ基含有ケイ素基を末端に有する有機重合体は、反応性に優れ、単独での硬化物あるいは従来の硬化物の改質剤的な使用において

、重合体主鎖骨格の特性を付与することができ、各工業的用途において非常に有用である。

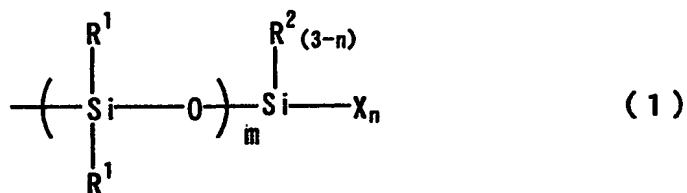
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 各種有機重合体の末端に選択的かつ定量的にエポキシ基含有ケイ素基が導入された有機重合体を提供する。また、エポキシ基の導入に伴う重合体の劣化、あるいは副生成物の発生に基づく精製等の手間を必要とせず、該重合体を容易に製造できる方法を提供する。

【解決手段】 末端が一般式（１）で表される構造を有する有機重合体。

【化１】



（式中、 R^1 および R^2 は、同一または異なった炭素数１から２０のアルキル基、炭素数６から２０のアリール基、炭素数７から２０のアラルキル基若しくは（ R' ） $_3\text{SiO}$ —で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数１から２０の１価の炭化水素基であり３個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。 X はエポキシ基を含有する１価の有機基、 m は０以上２０以下の整数、 n は１、２または３の整数を示す。）

【選択図】 なし

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 7日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
3. 変更年月日 2003年 4月 7日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社